

## 1,3-Диполи Хьюзгена как один из типов секстенов

Бузыкин Б.И.

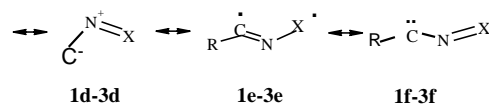
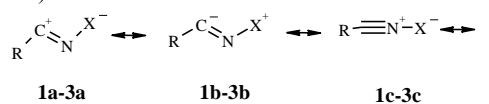
Учреждение Российской академии наук институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, ул. Арбузова, 8, 420088 Казань. Факс: 273 22 53; тел: 231 91 45; E-mail: buz@iopc.ru

Октетно-стабилизированные 1,3-диполи Хьюзгена  $a^+=b-c^-$  и  $b^+=a-c^-$  - это мезо-ионные триады с незаполненной электронной оболочкой и являющиеся орбитальными изомерами одноатомных  $\alpha$ -непредельных секстенов (гетероинильных или винильных карбенов, нитренов и др. типа  $\dot{a}-b=c$ ). Октетно не стабилизированные 1,3-диполи  $a^+-b-c^-$  и  $a^+=b-c^-$  - это 1,3-цвиттер-ионы, являющиеся орбитальными изомерами 1,3-дирадикалов  $a^{\cdot}-b-c^{\cdot}$ .

Соединения с не заполненной 6-ти электронной валентной оболочкой широко используются в органической химии (атомарный кислород, карбены, нитрены и др.). Для них был предложен общий термин «секстены»<sup>1</sup>. В конце 50-х годов прошлого века Р. Хьюзген сформулировал концепцию 1,3-диполярного циклоприсоединения и ввел в органическую химию термины “1,3-диполярное циклоприсоединение” (1,3-ДПЦП), “1,3-диполярный реагент” (1,3-ДПР), “диполярофил”<sup>2-4</sup>. Красота и синтетическая мощь этой концепции затмили другие аспекты химии 1,3-ДПР, а так же вопросы дефиниции и их электронного строения. Как всегда при модном увлечении, к 1,3-ДПР стали относить и такие, которые не соответствовали определению Хьюзгена: системы с заполненными валентными орбиталями типа  $\ddot{A}-B=X$  (енамины, амиды и др.), типа  $B=\ddot{A}-XH$  (оксимы, гидразоны, N-алкилимины и др.), “скрытые диполи” (основания Гектора, S-алкилтиоамиды и др.) и даже  $CO_2$ . В настоящее время целесообразно провести анализ современных проблем химии 1,3-ДПР, таких как: 1) дефиниция, номенклатура, электронная и пространственная структура, изменение заселенности валентных орбиталей и возможность орбитальной изомерии<sup>\*</sup>; 2) проблемы других аспектов реакционной способности 1,3-ДПР, например реакции с соединениями типа  $RXH$ , с секстенами и октетенами<sup>\*\*</sup>; [3+3]- и [3+2]-димеризации, 1,3-, 1,5- и 1,7-электроциклизации и ретроэлектроциклизаций, перегруппировок и др.; 3) проблемы конкуренции диполярофильных групп в одной молекуле, конкуренции 1,3-ДПЦП и димеризации или 1,n-электроциклизаций, проблемы катализа в 1,3-ДПЦП; 4) проблема *cris-cros-*

сопряженного [1,3]+ [2,4]-циклоприсоединения; 5) проблема “гипервалентных” атомов третьего и четвертого периода (S, P, Se и др.) в диполярной триаде и некоторые другие.

Нитрил илиды **1-3** наиболее изученные типы октетно стабилизированных 1,3-диполей Хьюзгена (схема 1)<sup>2-4</sup>.



1a-f нитрил илид  $X = CRR'$ ;

2a-f нитрил имин  $X = NR'$ ;

3a-f нитрил оксид  $X = O$ .

## Схема 1

Структуры типа **1a,b-3a,b** довольно часто называют “диполярными”, типа **1c-3c** - “пропаргильной” или “илидной”, типа **1d-3d** - “аллильной”, типа **1e-3e** - “дирадикальной” и типа **1f-3f** - “карбеновой”. В данной работе для сопряженных структур используется термин “мезо-ионные соединения” (от греческого *mésos* - средний), а для не сопряженных структуры с разделенными зарядами - “цвиттер-ионные” (от немецкого *zwitter* - двуполое существо).

Строение и физико-химические свойства конкретного 1,3-диполярного реагента сильно зависят не только от способности к октетной стабилизации, наличия или отсутствия кратных связей, но и, главным образом от природы атомов, образующих диполярную триаду и от методов ее генерирования (стабильные 1,3-ДПР, термолиз или фотолиз прекурсоров). Природа заместителей в 1,3-ДПР также может существенно изменять вклад соответствующих граничных структур **a-f** в основное состояние 1,3-ДПР<sup>5</sup>.

В ИК спектрах многих представителей нитрил илидов **1-3** и илидов азота **4-6** ( $N^+=N-X^-$ ,  $X = CRR'$ ,  $NR'$ ,  $O$ ) имеются полосы поглощения, обусловленные колебаниями тройных связей:  $RC^+=NN^-Ph$  2175  $cm^{-1}$ ,  $Morf_2P(=O)C^+=N-O^-$  2230  $cm^{-1}$ , дифенилдиазометан - 2041  $cm^{-1}$ ,  $Alk_2CN_2$  ~2100-2200  $cm^{-1}$ ,  $ArN_3$  2170-2100  $cm^{-1}$ ,  $PhC^+=N-C^-(CF_3)_2$  2250  $cm^{-1}$ . Эти данные свидетельствуют о

\* “Орбитальные изомеры” имеют различное геометрическое строение, обусловленное только различием структуры занятых молекулярных орбиталей<sup>1</sup>. Наиболее распространенный пример - триплетные и синглетные изомеры карбенов, кето-оксидная таутомерия “Файна с отр. [ЖОХ, 2010, 80, выпуск 3, 521] и целый ряд других примеров. Орбитальной изомерией обусловлено изменение реакционной способности 1,3-диполей Хьюзгена<sup>1</sup>

\*\* Термин “октетены” предложен для соединений, содержащих элементы 3-го и 4-го периода, атомы которых имеют 8 электронов на валентной оболочке ( $R_3P$ ,  $R_3S$  и др.), и способны к расширению её до 10 и более электронов ( $R_3PCl_2$ ,  $R_3P^+-C(-)O^-$ ,  $R_3P^+C(-)=C^-$ ,  $R_3P^+-C(-)-N^-$ ,  $R_2S(O)_2$  и др.)<sup>1</sup>

значительном вкладе илидных структур типа **1c-3c**, **1d-3d** в структуру конкретных изученных 1,3-ДПР. Такой вывод согласуется и с геометрическими параметрами некоторых представителей нитрил илидов **1-3** и илидов азота **4-6**. Валентные углы *a-b-c* в стабильных нитрилимидинах, нитрилоксидах и азидах обычно близки к значениям 170-178°. Например, для  $\text{Morf}_2\text{P}(=\text{O})\text{C}^+=\text{N}-\text{O}^-$  он равен 175°, в 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазине близок 180°, тогда как в нитронах и азометинимидинах он мало отличается от 120°. Например, в молекуле N-метил-4-хлорфенилнитроне он равен 125.5°, а в формальднитроне по расчетам 128.8°. В одном из изученных азометинимидинов<sup>6</sup> он равен 117.4°.

Число изученных “нитрил иминов” весьма велико, что позволяет показать, как электронное и пространственное строение этих 1,3-ДПР очень сильно зависит от природы заместителей, методов генерирования. Оно меняется от классического 1,3-диполя Хьюзена до арилазокарбена и четко выраженной алленовой структуры, что представляет яркий пример орбитальной изомерии 1,3-ДПР. Так, для незамещенного нитрилимидина  $\text{HC}^+=\text{N}-\text{N}(\text{H})^-$  (**1**, R= H, X = NH) вклад соответствующих граничных структур оценен как 33 % диполярной **1a**, 22 % пропаргильной **1c**, 18 % алленовой **1d** и 27 % карбеновой **1f**<sup>7,8</sup>, тогда как для 3-аминонитрилимидина  $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}^+=\text{N}-\text{N}(\text{H})^-]$  предпочтительной считается исключительно карбеновая **1f**<sup>9</sup>. По данным более ранних расчетов, планарная пропаргильная структура **1c** незамещенного нитрилимидина, является не стабильной, а самой энергетически выгодной - не планарная алленовая структура **1d**<sup>10</sup>. Для C-тиофосфорил-N-фосфинилнитрилимидина методом спектроскопии <sup>31</sup>P подтверждена алленовая структура типа **1d**<sup>11</sup>. Предпочтение илидных структур **1c** и **1d** для незамещенного и для C,N-дифенилнитрилимидинов подтверждается и методами ИК спектров. Так, наличие полос поглощения для первого (расчет) и второго при 2228 см<sup>-1</sup> согласуется с этими выводами.

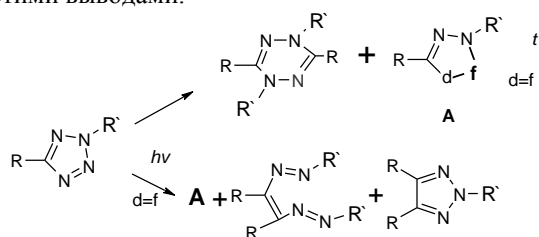


Схема 2

Генерирование C,N-дифенилнитрилимидина термоллизом 2,5-дифенилтетразола или обработкой фенилгидразона бензоилхлорида триэтиламин в присутствии непредельных соединений в большинстве случаев наблюдались реакции 1,3-ДПЦП с образованием соответствующих пятичленных гетероциклов **A** (схема 2) иногда с примесью 1,3,4,6-тетрафенил-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинов - продуктов [3+3]-димеризации C,N-дифенилнитрилимидина. При фотолизе 2,5-дифенилтетразола и 3,4-дифенилсиднона, кроме названных продуктов выделены еще и 1,2-дифенил-1,2-бис-(фенилазо)этилен, образование которого

объясняется димеризацией имеющихся в реакционной среде карбеновых частиц типа **1f** - фенил(фенилазо)карбена. 1,2-Дифенил-1,2-бис-(фенилазо)этилены в условиях облучения циклизуются в производные 1,2,3-триазола (схема 2).

Недавно показано, что одновременное генерирование илидного **1a** и карбенового изомеров **1f** нитрилимидинов возможно и при термоллизе соответствующих индазолов **X2** (схема 3)<sup>12</sup>.

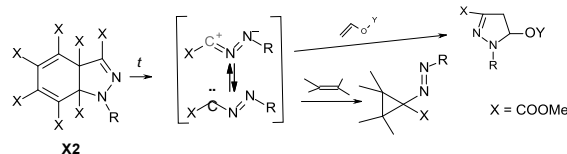


Схема 3

**Выводы:** 1. Октетно стабилизированные 1,3-диполи Хьюзена типа  $a^+=b^--c^-$  и  $b^+=a^--c^-$  - это мезо-ионные триадные секстены с обобщенной незаполненной электронной оболочкой и являющиеся орбитальными изомерами одноатомных *альфа*-непредельных секстенов (гетероинильных или винильных карбенов, нитренов и др. типа  $a-b=c$ ).

2. Октетно не стабилизированные 1,3-диполи Хьюзена  $a^+-b-c^-$  и  $a^+-b=c^-$  - это 1,3-цвиттер-ионные триады, являющиеся орбитальными изомерами 1,3-дирадикалов  $a'-b-c'$ .

3. Термины “1,3-диполярный реагент” или “1,3-диполярная система” в литературе часто используют некорректно, а термином “1,3-диполярное циклоприсоединение” часто называют различные, в том числе и не перициклические, процессы [2+3→5]-циклоприсоединения.

## Библиографический список

- 1 Бузыкин Б.И. // III Международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвященная 95-летию со дня рождения профессора Алексея Николаевича Коста. Москва, Россия. 18-21 октября 2010 года. П 12
- 2 Huisgen R., Seidel M., Sauer J., Mc Farland J., Wallbillich G. // Journal Organic Chemistry., 1959. Vol. 24, P. 892.
- 3 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1, 817 p; Vol. 2, 804 p. Ed. Padwa A., Wiley-Interscience, N.Y., 1984.
- 4 Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition. Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products. Ed. Padwa A., Pearson W.H.. John Wiley and Sons. N.Y. 2002. 940 p.
- 5 Bertrand G., Wentrup C. // Angewandte chemie international edition in english. 1994. Vol. 33. P. 527.
- 6 Gieren A., Narayanan P., Burger K., Thenn W. // Angewandte chemie. 1974. B. 86. S. 482.
- 7 Mawhinney R.C., Muchall H.M., Peslherbe G.H. // Chemical Communications. 2004. Vol. 40. P.1862.
- 8 Cargnoni F., Molteni G., Cooper D.L., Raimondi M., Ponti A., // Chemical Communications. 2006. Vol. 42. P.1030.
- 9 Mawhinney R.C., Peslherbe G.H. Muchall H.M., // Chemical Communications. 2004. Vol. 40. P.1862.
- 10 Wong M.W., Wentrup C. Journal American Chemical Society., 1993. Vol. 115. P. 7743.
- 11 Fauré J.-L., Réau R., Wong M.W., Koch R., Wentrup C., Bertrand G. Journal American Chemical Society, 1997. Vol. 119. P. 2819.
- 12 Г. Н. Оконнишникова, Д. Н. Платонов, Ю. В. Томилов. // Всероссийская конференция по органической химии (ИОХ-75). Москва, Россия. 25-30 октября 2009, С. 329.